

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005996

International filing date: 23 March 2005 (23.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-87370
Filing date: 24 March 2004 (24.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 14 April 2005 (14.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

23.3.2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 3 月 2 4 日
Date of Application:

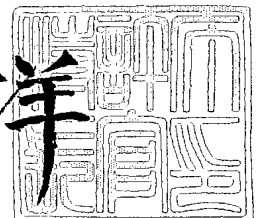
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 8 7 3 7 0
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 8 7 3 7 0]

出 願 人 昭 和 電 工 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 5 年 3 月 1 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 SDP4951
【提出日】 平成16年 3月24日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C08G 61/12
C08G 73/00
H01B 1/12

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台一丁目1番1号 昭和電工株式会社 研究開発センター内
【氏名】 齊田 義弘

【特許出願人】
【識別番号】 000002004
【住所又は居所】 東京都港区芝大門一丁目13番9号
【氏名又は名称】 昭和電工株式会社
【代表者】 大橋 光夫

【代理人】
【識別番号】 100081086
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町二丁目2番6号 堀口第2ビル7階 大家特許事務所
【弁理士】
【氏名又は名称】 大家 邦久
【電話番号】 03(3669)7714

【代理人】
【識別番号】 100117732
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町二丁目2番6号 堀口第2ビル7階 大家特許事務所
【弁理士】
【氏名又は名称】 小澤 信彦
【電話番号】 03(3669)7714

【代理人】
【識別番号】 100121050
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町二丁目2番6号 堀口第2ビル7階 大家特許事務所
【弁理士】
【氏名又は名称】 林 篤史
【電話番号】 03(3669)7714

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 043731
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0213106

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

イソチアナフテン骨格を含む自己ドーブ型導電性高分子であって、高分子鎖間が架橋していることを特徴とする自己ドーブ型導電性高分子。

【請求項 2】

イソチアナフテン骨格が、スルホン酸基を有するイソチアナフテン骨格である請求項 1 に記載の自己ドーブ型導電性高分子。

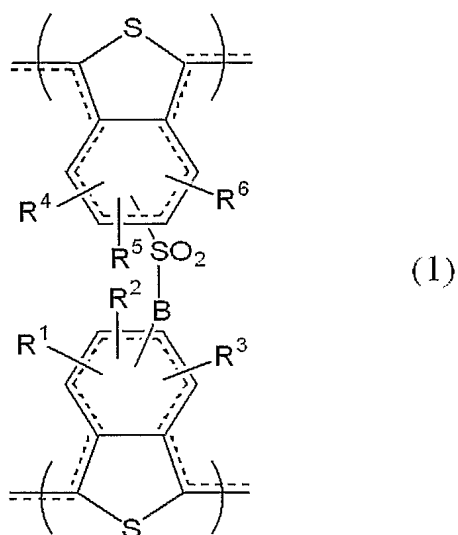
【請求項 3】

架橋が、スルホン結合を介してされている請求項 1 または 2 に記載の自己ドーブ型導電性高分子。

【請求項 4】

スルホン結合の架橋構造が、一般式 (1)

【化 1】

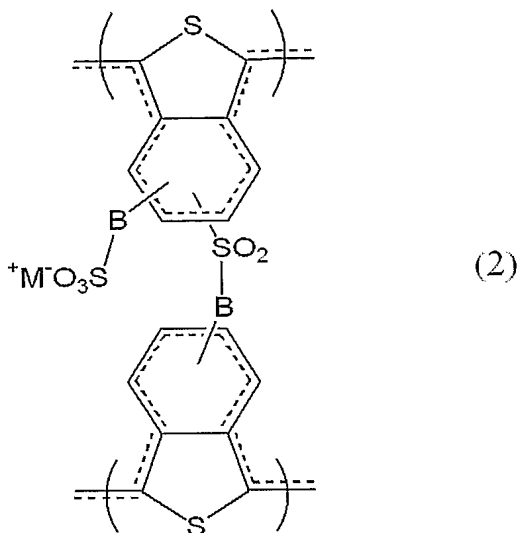


(式中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立して水素原子、炭素数 1～20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数 1～20 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、炭素数 2～20 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、炭素数 2～20 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニルオキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、トリハロメチル基、フェニル基、置換フェニル基、 $-B-SO_3^- M^+$ 基を表わす。上記のアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基またはアルケニルオキシ基の鎖中には、カルボニル結合、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、アミド結合、スルホンアミド結合、スルフィド結合、スルフィニル結合、スルホニル結合、イミノ結合を有してもよい。B は、 $-(CH_2)_x-(O)_y-(CH_2)_z-$ を表わし、 x および z は独立して 0 または 1～3 の整数、 y は 0 または 1 である。 M^+ は、 H^+ 、アルカリ金属イオン、または第 4 級アンモニウムイオンを表わす。) で示される構造である請求項 3 に記載の自己ドーブ型導電性高分子。

【請求項 5】

スルホン結合の架橋構造が、一般式 (2)

【化 2】



(式中、Bは $-(CH_2)_x-(O)_y-(CH_2)_z-$ を表わし、 x および z は独立して0または1～3の整数であり、 y は0または1であり、 M^+ は、 H^+ 、アルカリ金属イオン、または第4級アンモニウムイオンを表わす。)で示される構造である請求項3に記載の自己ドープ型導電性高分子。

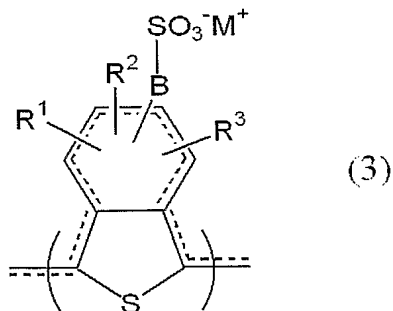
【請求項 6】

スルホン酸基を有するイソチアナフテン骨格を含む自己ドープ型導電性高分子であって、X線光電子分光法によるスルホン酸基の結合エネルギーより0.5～2 eV低い結合エネルギーの結合を有する請求項2～5のいずれかに記載の自己ドープ型導電性高分子。

【請求項 7】

一般式 (3)

【化 3】

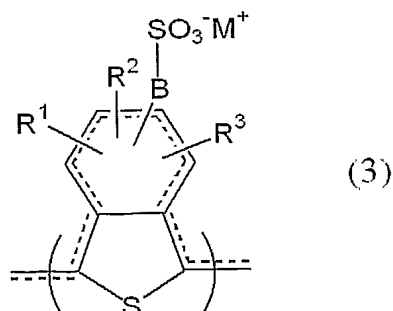


(式中、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、炭素数2～20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、炭素数2～20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニルオキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、トリハロメチル基、フェニル基、置換フェニル基、 $-B-SO_3^-M^+$ 基を表わすが、 $R^1 \sim R^3$ のいずれか一つは水素原子である。上記アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基またはアルケニルオキシ基の鎖中には、カルボニル結合、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、アミド結合、スルホンアミド結合、スルフィド結合、スルフィニル結合、スルホニル結合、イミノ結合を有してもよい。Bは、 $-(CH_2)_x-(O)_y-(CH_2)_z-$ を表わし、 x および z は独立して0、または1～3の整数、 y は0または1である。 M^+ は、 H^+ 、アルカリ金属イオン、または第4級アンモニウムイオンを表わす。)で示される構造を含む自己ドープ型導電性高分子同士の脱水縮合をすることを特徴とする請求項4に記載の一般式(1)で示されるスルホン結合の架橋構造を含む自己ドープ型導電性高分子の製造方法。

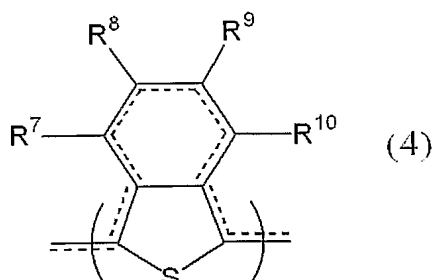
【請求項 8】

一般式 (3) および一般式 (4)

【化 4】



【化 5】

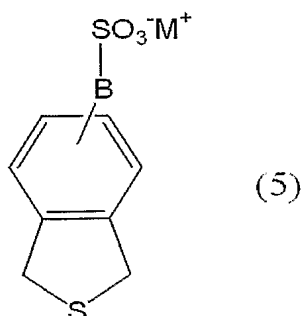


(式中、 $R^7 \sim R^{10}$ はそれぞれ独立して水素原子、炭素数 1～20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数 1～20 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、炭素数 2～20 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、炭素数 2～20 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニルオキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、トリハロメチル基、フェニル基、置換フェニル基、 $-B-SO_3^-M^+$ 基を表わすが、 $R^7 \sim R^{10}$ のいずれか一つは水素原子である。上記アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基またはアルケニルオキシ基の鎖中には、カルボニル結合、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、アミド結合、スルホンアミド結合、スルフィド結合、スルフィニル結合、スルホニル結合、イミノ結合を有してもよい。 $R^1 \sim R^3$ 、 B 、及び M^+ は請求項 7 と同じ意味を表わす。) で示される構造を含む自己ドーブ型導電性高分子同士の脱水縮合をすることを特徴とする請求項 4 に記載の一般式 (1) で示されるスルホン結合の架橋構造を含む自己ドーブ型導電性高分子の製造方法。

【請求項 9】

一般式 (5)

【化 6】



(式中、 B は、 $-(CH_2)_x-(O)_y-(CH_2)_z-$ を表わし、 x および z は独立して、0 または 1～3 の整数であり、 y は 0 または 1 であり、 M^+ は、 H^+ 、アルカリ金属イオン、または第 4 級アンモニウムイオンを表わす。) で示されるモノマーを (共) 重合させた自己ドーブ型導電性高分子をさらに脱水縮合させることを特徴とする請求項 5 に記載の前記一般式 (2) で示されるスルホン結合の架橋構造を含む自己ドーブ型導電性高

分子の製造方法。

【請求項 1 0】

脱水縮合反応が、2 1 0℃以上 3 5 0℃以内の範囲内の温度で加熱処理して行われる請求項 7～9 に記載の自己ドーブ型導電性高分子の製造方法。

【請求項 1 1】

請求項 7～1 0 のいずれか 1 項に記載の製造方法で得られた自己ドーブ型導電性高分子。

【請求項 1 2】

請求項 1～6 及び 1 1 のいずれか 1 項に記載の自己ドーブ型の導電性高分子（a）及び溶剤（b）を含む組成物を基板上に塗布した導電性組成物膜を 2 1 0～3 5 0℃の範囲内の温度で加熱して製造された導電性組成物。

【請求項 1 3】

基板上に塗布して得られた導電性組成物膜の膜厚が 1～1000 n m である請求項 1 2 に記載の自己ドーブ型の導電性高分子を含む導電性組成物。

【請求項 1 4】

請求項 1～6 及び 1 1 のいずれか 1 項に記載の自己ドーブ型の導電性高分子を含むことを特徴とする電子デバイス。

【請求項 1 5】

請求項 1 2 または 1 3 に記載の自己ドーブ型の導電性高分子組成物を含むことを特徴とする電子デバイス。

【書類名】明細書

【発明の名称】架橋された自己ドーブ型導電性高分子、その製造方法および電子デバイス

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気的特性を損なわずに、耐水性、耐溶剤性、機械的特性が改質された自己ドーブ型導電性高分子、特にポリイソチアナフテン型の自己ドーブ型導電性高分子、その製造方法、その自己ドーブ型導電性高分子を用いた導電性組成物及び電子デバイスに関する。

【0002】

自己ドーブ型の導電性高分子は、通常水に可溶であって容易に任意の形状に成形、製膜できる特徴をもっていることから大面積フィルムが容易にでき、また微細な加工が必要な電気素子に対しても極めて優れた加工性を有する特徴がある。

近年、自己ドーブ型導電性高分子は、この特徴を活かして電子線やイオン線等の荷電粒子線を用いたリソグラフィ工程におけるチャージアップ防止に使用されている。

しかしながら、自己ドーブ型導電性高分子は、これらの優れた特徴を有しながら耐水性、耐溶剤性の要求される用途には適用できないという問題点があった。

【0003】

また、電子デバイスは、自己ドーブ型導電性高分子を含む組成物および各種の薄膜が積層された状態で使用されるが、このとき、導電性高分子組成物層と接触する薄膜層との間で導電性高分子成分の溶出、導電性高分子組成物に含まれる添加剤の溶出または各種薄膜層から導電性高分子組成物層への成分の溶出が生じ、これにより電子デバイスの性能が著しく低下するという問題点があり、導電性組成物として耐溶剤性に優れた材料が求められていた。

【0004】

水溶性ポリチオフェン系の自己ドーブ型導電性高分子では、耐水性を向上させるために脱水処理をする方法が開示されている（特開平3-221520号公報；特許文献1参照）。しかしながら、この方法では、水分含有量を減少させることにより水不溶性を発現させており、水溶性と水不溶性のそれぞれの自己ドーブ型導電性高分子の間には、本質的な差異は認められない。

【0005】

また、水溶性アニリン系の自己ドーブ型導電性高分子を塗布した基板を加熱処理することによって耐水性の導電体とする方法が示されている（特開平2001-98069号公報；特許文献2参照）。しかしながら、この方法では、自己ドーブ型の導電性高分子のスルホン酸基および／またはカルボキシル基の脱離によって耐水性を付与させることから本来の導電性が低下しやすいという問題点があった。特に、高温で処理することにより、自己ドーブ型の導電性高分子自体が分解し、導電性が著しく低下するという問題点があった。

【0006】

一方、水溶性ポリイソチアナフテン系の自己ドーブ型導電性高分子およびその製造方法が開示されているが（特開平6-49183号公報；特許文献3参照）、その水溶液は酸素の影響を受けることが知られており（特開平8-259673号公報；特許文献4参照）、耐水性、耐溶剤性を改善する方法はこれまで知られていない。

【0007】

【特許文献1】特開平3-221520号公報

【特許文献2】特開平2001-98069号公報

【特許文献3】特開平6-49183号公報

【特許文献4】特開平8-259673号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

したがって、本発明の課題は、これまで、容易には耐水性、耐溶剤性、機械的特性を付

与できなかったポリイソチアナフテン型の自己ドーピング型導電性高分子に耐水性、耐溶剤性、機械的特性を付与し得る高分子鎖間が架橋された自己ドーピング型導電性高分子及びその製造方法を提供することにある。

本発明の他の課題は、上記の導電性高分子を含む導電性組成物および電子デバイスを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、自己ドーピング型導電性高分子を部分的に架橋することにより、耐水性、耐溶剤性、機械的特性が得られることを発見し、本発明を完成した。

特に、イソチアナフテン骨格を含む導電性高分子を架橋することにより、電気的特性を失わずに耐水性、耐溶剤性、機械的特性を付与できる。

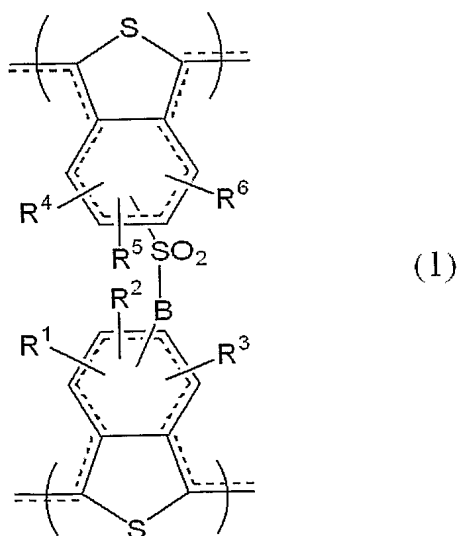
スルホン酸基を有するイソチアナフテン骨格を含む自己ドーピング型導電性高分子は、短時間の加熱では分解せず、高温で加熱すると架橋が起こり、耐水性、耐溶剤性が高く、強度にも優れた自己ドーピング型導電性高分子に変化する。このような方法で架橋された自己ドーピング型導電性高分子を製造することができる。これは、加熱によりスルホン酸基が別のイソチアナフテンの芳香環の水素原子と脱水反応し、スルホン結合が生成したためと考えられる。

【0010】

すなわち、本発明は以下の自己ドーピング型導電性高分子、その製造方法、その導電性高分子を含む導電性組成物及びその導電性高分子を用いた電子デバイスに関する。

1. イソチアナフテン骨格を含む自己ドーピング型導電性高分子であって、高分子鎖間が架橋していることを特徴とする自己ドーピング型導電性高分子。
2. イソチアナフテン骨格が、スルホン酸基を有するイソチアナフテン骨格である前記 1 に記載の自己ドーピング型導電性高分子。
3. 架橋が、スルホン結合を介してされている前記 1 または 2 に記載の自己ドーピング型導電性高分子。
4. スルホン結合の架橋構造が、一般式 (1)

【化 1】

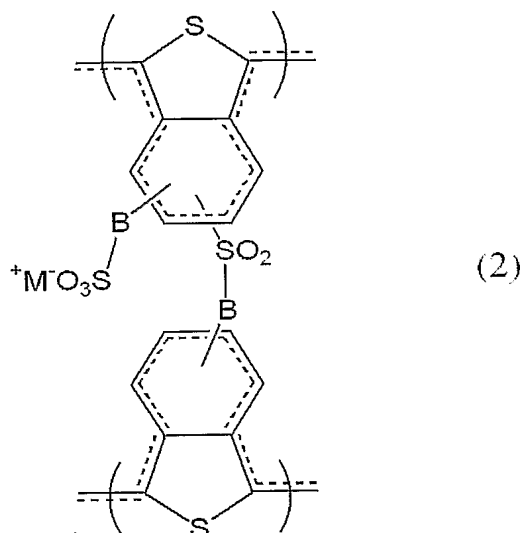


(式中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立して水素原子、炭素数 1～20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数 1～20 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、炭素数 2～20 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、炭素数 2～20 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニルオキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、トリハロメチル基、フェニル基、置換フェニル基、 $-B-SO_3^- M^+$ 基を表わす。上記のアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基またはアルケニルオキシ基の鎖中には、カルボニル結合、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、アミド結合、スルホンアミド結合、ス

ルフィド結合、スルフィニル結合、スルホニル結合、イミノ結合を有してもよい。Bは、 $-(CH_2)_x-(O)_y-(CH_2)_z-$ を表わし、 x および z は独立して0または1~3の整数、 y は0または1である。 M^+ は、 H^+ 、アルカリ金属イオン、または第4級アンモニウムイオンを表わす。)で示される構造である前記3に記載の自己ドーブ型導電性高分子。

5. スルホン結合の架橋構造が、一般式(2)

【化2】

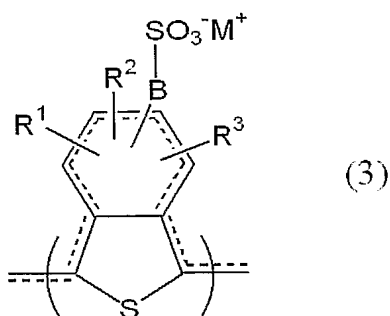


(式中、Bは $-(CH_2)_x-(O)_y-(CH_2)_z-$ を表わし、 x および z は独立して0または1~3の整数であり、 y は0または1であり、 M^+ は、 H^+ 、アルカリ金属イオン、または第4級アンモニウムイオンを表わす。)で示される構造である前記3に記載の自己ドーブ型導電性高分子。

6. スルホン酸基を有するイソチアナフテン骨格を含む自己ドーブ型導電性高分子であって、X線光電子分光法によるスルホン酸基の結合エネルギーより0.5~2 eV低い結合エネルギーの結合を有する前記2~5のいずれかに記載の自己ドーブ型導電性高分子。

7. 一般式(3)

【化3】

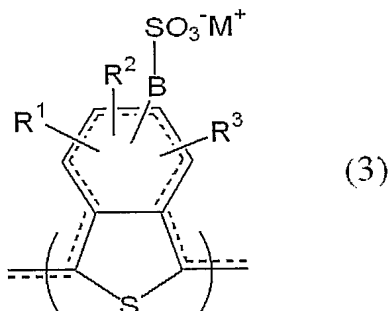


(式中、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、炭素数2~20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、炭素数2~20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニルオキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、トリハロメチル基、フェニル基、置換フェニル基、 $-B-SO_3^-M^+$ 基を表わすが、 $R^1 \sim R^3$ のいずれか一つは水素原子である。上記アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基またはアルケニルオキシ基の鎖中には、カルボニル結合、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、アミド結合、スルホンアミド結合、スルフィド結合、スルフィニル結合、スルホニル結合、イミノ結合を有してもよい。Bは、 $-(CH_2)_x-(O)_y-(CH_2)_z-$ を表わし、 x および z は独立して0、または1~3の整数、 y は0または1である。 M^+

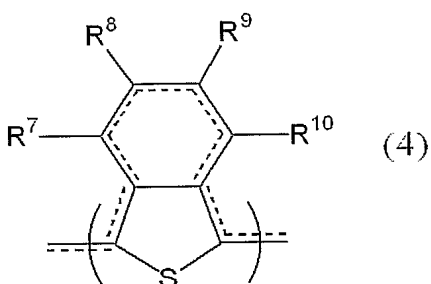
は、 H^+ 、アルカリ金属イオン、または第4級アンモニウムイオンを表わす。)で示される構造を含む自己ドープ型導電性高分子同士の脱水縮合をすることを特徴とする前記4に記載の一般式(1)で示されるスルホン結合の架橋構造を含む自己ドープ型導電性高分子の製造方法。

8. 一般式(3)および一般式(4)

【化4】



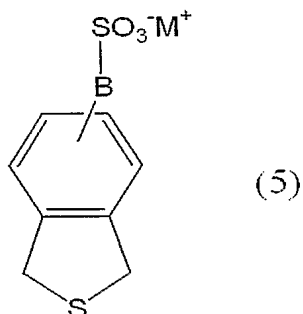
【化5】



(式中、 $R^7 \sim R^{10}$ はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、炭素数2~20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、炭素数2~20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニルオキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、トリハロメチル基、フェニル基、置換フェニル基、 $-B-SO_3^-M^+$ 基を表わすが、 $R^7 \sim R^{10}$ のいずれか一つは水素原子である。上記アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基またはアルケニルオキシ基の鎖中には、カルボニル結合、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、アミド結合、スルホンアミド結合、スルフィド結合、スルフィニル結合、スルホニル結合、イミノ結合を有してもよい。 $R^1 \sim R^3$ 、 B 、及び M^+ は前記7と同じ意味を表わす。)で示される構造を含む自己ドープ型導電性高分子同士の脱水縮合をすることを特徴とする前記4に記載の一般式(1)で示されるスルホン結合の架橋構造を含む自己ドープ型導電性高分子の製造方法。

9. 一般式(5)

【化6】



(式中、 B は、 $-(CH_2)_x-(O)_y-(CH_2)_z-$ を表わし、 x および z は独立して、0 または 1~3 の整数であり、 y は 0 または 1 であり、 M^+ は、 H^+ 、アルカリ金属イオン、または第4級アンモニウムイオンを表わす。)で示されるモノマーを(共)重

合させた自己ドーブ型導電性高分子をさらに脱水縮合させることを特徴とする前記 5 に記載の前記一般式 (2) で示されるスルホン結合の架橋構造を含む自己ドーブ型導電性高分子の製造方法。

10. 脱水縮合反応が、210℃以上350℃以内の範囲内の温度で加熱処理して行われる前記 7～9 に記載の自己ドーブ型導電性高分子の製造方法。

11. 前記 7～10 のいずれか 1 項に記載の製造方法で得られた自己ドーブ型導電性高分子。

12. 前記 1～6 及び 11 のいずれか 1 項に記載の自己ドーブ型の導電性高分子 (a) 及び溶剤 (b) を含む組成物を基板上に塗布した導電性組成物膜を 210～350℃の範囲内の温度で加熱して製造された導電性組成物。

13. 基板上に塗布して得られた導電性組成物膜の膜厚が 1～1000 nm である前記 12 に記載の自己ドーブ型の導電性高分子を含む導電性組成物。

14. 前記 1～6 及び 11 のいずれか 1 項に記載の自己ドーブ型の導電性高分子を含むことを特徴とする電子デバイス。

15. 前記 12 または 13 に記載の自己ドーブ型の導電性高分子組成物を含むことを特徴とする電子デバイス。

【発明の実施の形態】

【0011】

これまで、自己ドーブ型導電性高分子に耐水性を付与する方法としては、水溶性ポリアニリン型の自己ドーブ型導電性高分子を 200℃程度で 15 分ほど加熱処理することにより、導電性高分子のカルボン酸基、スルホン酸基等が一部脱離して耐水溶性が増加するとされている。

しかし、高温で加熱処理することにより、その物質自体が分解するため本来必要な性質である表面抵抗値が低下することも知られていた。

【0012】

一方、水溶性ポリイソチアナフテン型の自己ドーブ型導電性高分子では、200℃程度の処理では、15 分加熱処理しても、耐水性は得られず、さらに高温 (300℃) で 15 分処理すると表面抵抗値がやはり低下した。

本発明者らは、このような水溶性自己ドーブ型導電性高分子を一部架橋することにより耐水性が向上することを見出した。

架橋方法としては、どのような方法でも構わないが、架橋性のモノマーを使用して重合すると本来必要な水等の溶剤への溶解性が低下するので、溶液で塗膜した後に架橋する方法が好ましい。

【0013】

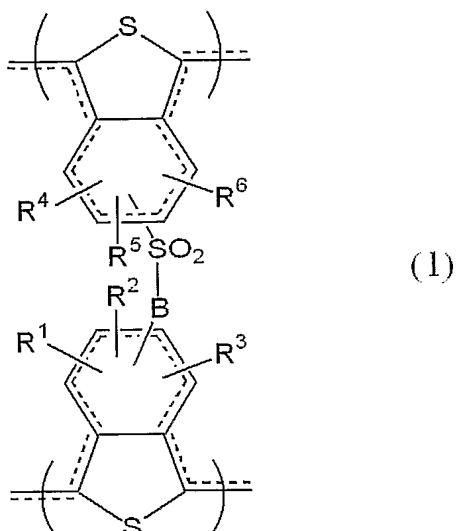
水溶性イソチアナフテン骨格を含む自己ドーブ型導電性高分子では、300℃で短時間 (5 分以内) の加熱により、一部のスルホン酸基が、別のイソチアナフテンのベンゼン環と縮合し、架橋構造が生成し、電気的特性が低下せずに耐水性が増加する。

上記のようにイソチアナフテン骨格を含む自己ドーブ型導電性高分子のポリマー鎖を架橋することにより、耐水性、耐溶剤性が優れたものになる。架橋は、基本的にはどのような方法でも構わないが、スルホン結合で架橋された構造を含有するポリイソチアナフテン型の自己ドーブ型導電性高分子が耐熱性、耐水性、耐溶剤性に優れている。

【0014】

更に詳しくは、本発明の架橋された自己ドーブ型導電性高分子は下記一般式 (1)

【化7】



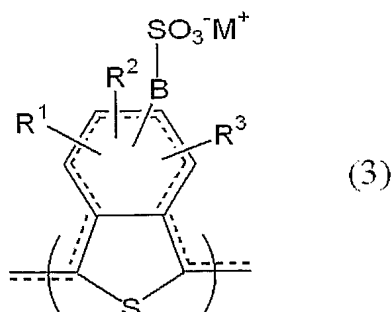
で示されるスルホン結合で架橋された構造を含有することが好ましい。

上記一般式(1)中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、炭素数2～20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、炭素数2～20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニルオキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、トリハロメチル基、フェニル基、置換フェニル基、 $-B-SO_3^- M^+$ 基を表わす。上記のアルキル基、アルコキシ基またはアルキルエステル基の鎖中には、カルボニル結合、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、アミド結合、スルホンアミド結合、スルフィド結合、スルフィニル結合、スルホニル結合、イミノ結合を有してもよい。Bは、 $-(CH_2)_x-(O)_y-(CH_2)_z-$ を表わし、 x および z は独立して0または1～3の整数、 y は0または1である。 y が1の場合は、 z が1以上であることが好ましい。 M^+ は、 H^+ 、アルカリ金属イオン、または第4級アンモニウムイオンを表わす。

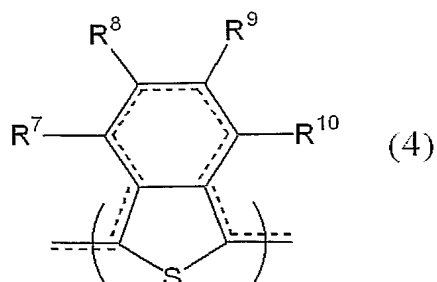
【0015】

前記一般式(1)で示される架橋構造は、下記一般式(3)および／または一般式(4)

【化8】



【化9】



で示される構造を有する自己ドーブ型導電性高分子同士の脱水縮合をすることにより製造することができる。

【0016】

一般式(3)および(4)中、 $R^1 \sim R^3$ 、 $R^7 \sim R^{10}$ はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、炭素数2~20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、炭素数2~20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニルオキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、トリハロメチル基、フェニル基、置換フェニル基、 $-B-SO_3^-M^+$ 基を表わすが、 $R^7 \sim R^{10}$ のいずれか一つは水素原子である。上記アルキル基、アルコキシ基またはアルキルエステル基の鎖中には、カルボニル結合、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、アミド結合、スルホンアミド結合、スルフィド結合、スルフィニル結合、スルホニル結合、イミノ結合を有してもよい。Bは、 $-(CH_2)_x-(O)_y-(CH_2)_z-$ を表わし、 x および z は独立して0、または1~3の整数、 y は0または1である。 M^+ は、 H^+ 、アルカリ金属イオン、または第4級アンモニウムイオンを表わす。

【0017】

ここで、前記 $R^1 \sim R^{10}$ として特に好ましい例としては、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニレン基、アルケニレンオキシ基、フェニルおよび置換フェニル基、スルホン酸基が挙げられる。

アルキル基の具体例としてはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、エトキシエチル、メトキシエチル、メトキシエトキシエチル、アセトニル、フェナシル等が挙げられ、アルケニレン基の具体例としては、アリル、1-ブテニル、アルコキシ基としてはメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、オクチルオキシ、ドデシルオキシ等が挙げられ、置換フェニル基の具体例としてはフロロフェニル基、クロロフェニル基、ブロモフェニル基、メチルフェニル基、メトキシフェニル基等が挙げられる。

【0018】

アルキルエステル基の具体例としては、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、ブトキシカルボニル等のアルコキシカルボニル基、アセトキシ、ブチロイルオキシ等のアシルオキシ基、メトキシエトキシ、メトキシエトキシエトキシ等が挙げられる。

M^+ は、 H^+ 、 Na^+ 、 Li^+ または K^+ 等のアルカリ金属イオン、 $N(R^{11})^{12}$ (R^{13}) (R^{14}) $^+$ で表わされる第4級アンモニウムのカチオンを表わし、 M^+ は前記カチオンを一種類以上含む混合物であってもよい。

【0019】

上記の $R^{11} \sim R^{14}$ はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1乃至30の直鎖状もしくは分岐状の置換もしくは非置換アルキル基、または置換もしくは非置換アリール基を表わし、アルコキシ基、ヒドロキシル基、オキシアルキレン基、チオアルキレン基、アゾ基、アゾベンゼン基、p-ジフェニレンオキシ基のごとき炭素、水素以外の元素を含む基を含むアルキルまたはアリール基であってもよい。

【0020】

前記の第4級アンモニウムのカチオンとしては、例えば NH_4^+ 、 $NH(CH_3)_3^+$ 、 $NH(C_6H_5)_3^+$ 、 $N(CH_3)_2(CH_2OH)(CH_2-Z)^+$ 等があげられる(但し、Zは化学式量が600以下の任意の置換基を表わす。例えば、フェノキシ基、p-ジフェニレンオキシ基、p-アルコキシジフェニレンオキシ基、p-アルコキシフェニルアゾフェノキシ基等の置換基である。)。特定カチオンに変換するために、通常のイオン交換樹脂を用いてもよい。

【0021】

前記一般式(1)~前記一般式(5)におけるBは、 $-(CH_2)_x-(O)_y-(CH_2)_z-$ を表わし、 x および z は独立して0、または1~3の整数、 y は0または1である。 M^+ は、 H^+ 、アルカリ金属イオン、または第4級アンモニウムイオンを表わす。

2) z を表わし、 x および z は独立して 0 または 1~3 の整数、 y は 0 または 1 を表わし、 $x=y=z=0$ の場合は B は存在せず、 B に結合すべきであった硫黄原子が B が結合すべきであった目的結合部位に直接結合する。

B の望ましい例としては、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、アリーレン、ブタジエニレン、オキシメチレン、オキシエチレン、オキシプロピレン、メチレンオキシエチレン、エチレンオキシエチレン等が挙げられる。

B を表わす $-(CH_2)_x-(O)_y-(CH_2)_z-$ において、 x および z が独立して 0 または 1 を表わし、 y が 0 または 1 を表わし、 y が 1 のとき z は 1 を表わす場合がとりわけ望ましく、そのようなとりわけ望ましい B の例としては、 B が存在せず硫黄原子が直接結合する例 $(-SO_3^- M^+)$ 、 B が存在しメチレン $(-CH_2-)$ 、ジメチレン $(-CH_2-CH_2-)$ 、オキシメチレン $(-O-CH_2-)$ 、メチレンオキシメチレン $(-CH_2-O-CH_2-)$ である例が挙げられる。

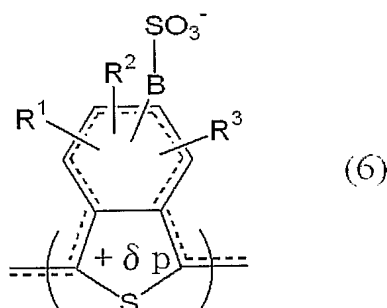
【0022】

本発明の自己ドープ型導電性高分子構成成分のうち前記一般式 (1) で示される架橋構造部分は、高分子の繰り返し単位の 1~90 モル%含まれていることが好ましい。1 モル%未満であると十分な耐水性が得られず、90 モル%を超えると導電性が低下する。

【0023】

本発明の自己ドープ型導電性高分子構成成分のうち前記一般式 (1) で示される架橋構造部分以外の部分は、導電性が損なわれなければ、特に制限はないが、ポリイソチアナフテン構造を有することが好ましい。すなわち、前記一般式 (3) で示される構造の構成成分および/または前記一般式 (4) で示される構造の構成成分の (共) 重合体であることが好ましい。更に、一般式 (6)

【化 10】



(式中、 $R^1 \sim R^3$ 、 B は前記の通りである。) の構造が部分的に含まれ、自己ドープ型導電性高分子となる。より好ましくは、前記一般式 (3) で示される構造の構成成分の (共) 重合体であり、この場合スルホン酸基と脱水縮合させてスルホン結合で架橋させるためには前記 $R^1 \sim R^3$ の内、少なくとも一つは水素原子である必要がある。更に、好ましい構造は、前記一般式 (5) で示されるモノマーを (共) 重合させたものであり、これを脱水縮合させて架橋したものが前記一般式 (2) で示されるスルホン結合の架橋構造で架橋したものである。更に、前記 B の構造は存在しないで、硫黄原子が直接ベンゼン環に結合した構造が好ましい。

【0024】

本発明における前記一般式 (3) および/または前記一般式 (4) のポリイソチアナフテン構造を有する自己ドープ型導電性高分子は、直接あるいは分子の側鎖を介してスルホン酸基を共有結合した水溶性の導電性高分子である。

イソチアナフテン構造を含む具体的なポリマーとしては、ポリ (イソチアナフテンスルホン酸) またはこれらの各種塩構造体および置換誘導体、ポリ (イソチアナフテンスルホン酸-co-イソチアナフテン) 等の繰り返し単位を含む (共) 重合体またはこれらの各種塩構造体および置換誘導体等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0025】

また、前記(共)重合体におけるスルホン酸基を含む化学構造の繰り返し単位は、通常、(共)重合体の全繰り返し単位の100モル%~50モル%、好ましくは100モル%~80モル%の範囲であり、他の π 共役系化学構造からなる繰り返し単位を含む(共)重合体であってもよく、2種~5種の繰り返し単位からなる(共)重合体組成であってもよい。

なお、本発明において、「繰り返し単位を含む(共)重合体」とは、必ずしもその単位を連続して含む(共)重合体に限定されず、 π 共役系主鎖に基づく所望の導電性が発現される限りにおいてランダムコポリマーのように π 共役系主鎖に不規則、不連続に繰り返し単位を含む(共)重合体の意味である。

【0026】

前記一般式(3)で示される化学構造の好ましい具体例としては、5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、4-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、4-メチル-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-メチル-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-メチル-4-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、5-メチル-4-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-エチル-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-プロピル-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-ブチル-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-ヘキシル-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-デシル-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-メトキシ-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-エトキシ-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-クロロ-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-ブロモ-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-トリフルオロメチル-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、5-(スルホメタン)イソチアナフテン-1, 3-ジイル、5-(2'-スルホエタン)イソチアナフテン-1, 3-ジイル、5-(2'-(2''-スルホエトキシ)メタン)イソチアナフテン-1, 3-ジイル、5-(2'-(2''-スルホエトキシ)エタン)イソチアナフテン-1, 3-ジイル等もしくはそれらのリチウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩、メチルアンモニウム塩、エチルアンモニウム塩、ジメチルアンモニウム塩、ジエチルアンモニウム塩、トリメチルアンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩等を挙げることができる。

【0027】

前記一般式(4)で示される化学構造の好ましい具体例としては、5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、4-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、4-メチル-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-メチル-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-メチル-4-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、5-メチル-4-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-エチル-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-プロピル-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-ブチル-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-ヘキシル-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-デシル-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-メトキシ-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-エトキシ-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-クロロ-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-ブロモ-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-トリフルオロメチル-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、5-(スルホメタン)イソチアナフテン-1, 3-ジイル、5-(2'-スルホエタン)イソチアナフテン-1, 3-ジイル、5-(2'-(2''-スルホエトキシ)メタン)イソチアナフテン-1, 3-ジイル、5-(2'-(2''-スルホエトキシ)エタン)イソチアナフテン-1, 3-ジイル等もしくはそれらのリチウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩、メチルアンモニウム塩、エチルアンモニウム塩、ジメチルアンモニウム塩、ジエチルアンモニウム塩、トリメチルアンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、

テトラエチルアンモニウム塩等、またはイソチアナフテン-1, 3-ジイル、4-メチル-イソチアナフテン-1, 3-ジイル、5-メチル-イソチアナフテン-1, 3-ジイル、4, 5-ジメチル-イソチアナフテン-1, 3-ジイル、5, 6-ジメチル-イソチアナフテン-1, 3-ジイル、4, 5-ジメトキシ-イソチアナフテン-1, 3-ジイル、5, 6-ジメトキシ-イソチアナフテン-1, 3-ジイル、4-エチル-イソチアナフテン-1, 3-ジイル、5-エチル-イソチアナフテン-1, 3-ジイル、4, 5-ジエチル-イソチアナフテン-1, 3-ジイル、5, 6-ジエチル-イソチアナフテン-1, 3-ジイル、4, 5-ジエトキシ-イソチアナフテン-1, 3-ジイル、5, 6-ジエトキシ-イソチアナフテン-1, 3-ジイル、5-プロピル-イソチアナフテン-1, 3-ジイル、5-エチル-イソチアナフテン-1, 3-ジイル、5-プロピル-イソチアナフテン-1, 3-ジイル、5-エチル-イソチアナフテン-1, 3-ジイル、5-プロピル-イソチアナフテン-1, 3-ジイル、5-ブチル-イソチアナフテン-1, 3-ジイル、5-ヘキシル-イソチアナフテン-1, 3-ジイル、5-デシル-イソチアナフテン-1, 3-ジイル、5-メトキシ-イソチアナフテン-1, 3-ジイル、5-エトキシ-イソチアナフテン-1, 3-ジイル、5-クロロ-イソチアナフテン-1, 3-ジイル、5-ブロモ-イソチアナフテン-1, 3-ジイル、5-トリフルオロメチル-イソチアナフテン-1, 3-ジイル等を挙げることができる。

【0028】

一般式(5)で示される化学構造の好ましい具体例としては、1, 3-ジヒドロイソチアナフテン-5-スルホン酸、1, 3-ジヒドロイソチアナフテン-4-スルホン酸、4-メチル-1, 3-ジヒドロイソチアナフテン-5-スルホン酸、4-メチル-1, 3-ジヒドロイソチアナフテン-5-スルホン酸、6-メチル-1, 3-ジヒドロイソチアナフテン-5-スルホン酸、5-メチル-1, 3-ジヒドロイソチアナフテン-4-スルホン酸、6-メチル-1, 3-ジヒドロイソチアナフテン-4-スルホン酸、6-エチル-1, 3-ジヒドロイソチアナフテン-5-スルホン酸、6-プロピル-1, 3-ジヒドロイソチアナフテン-5-スルホン酸、6-ブチル-1, 3-ジヒドロイソチアナフテン-5-スルホン酸、6-ヘキシル-1, 3-ジヒドロイソチアナフテン-5-スルホン酸、6-デシル-1, 3-ジヒドロイソチアナフテン-5-スルホン酸、6-メトキシ-1, 3-ジヒドロイソチアナフテン-5-スルホン酸、6-エトキシ-1, 3-ジヒドロイソチアナフテン-5-スルホン酸、6-クロロ-1, 3-ジヒドロイソチアナフテン-5-スルホン酸、6-ブロモ-1, 3-ジヒドロイソチアナフテン-5-スルホン酸、6-トリフルオロメチル-1, 3-ジヒドロイソチアナフテン-5-スルホン酸、1, 3-ジヒドロイソチアナフテン-5-メタンスルホン酸、(1', 3'-ジヒドロ-5'-イソチアナフテニル)メタンスルホン酸、2-(1', 3'-ジヒドロ-5'-イソチアナフテニル)エタンスルホン酸、(2-(1', 3'-ジヒドロ-5'-イソチアナフテニル)エチルオキシ)メタンスルホン酸等またはそれらのリチウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩、メチルアンモニウム塩、エチルアンモニウム塩、ジメチルアンモニウム塩、ジエチルアンモニウム塩、トリメチルアンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩等を挙げることができる。

【0029】

本発明の架橋された自己ドーブ型導電性高分子の製造に用いられるポリイソチアナフテン構造を有する自己ドーブ型導電性高分子の分子量は、構成する繰返し単位の化学構造によって異なるため一概に規定することはできないが、本発明の目的に適うものであればよく特に限定されない。主鎖を構成する繰返し単位数(重合度)によって表せば、通常、5~2000、好ましくは10~1000の範囲の重合度のものが挙げられる。

【0030】

本発明の前記一般式(1)または前記一般式(2)で示される自己ドーブ型の導電性高分子の製造に用いられる前記一般式(3)および/または前記一般式(4)で示される化学構造のイソチアナフテン骨格を含む自己ドーブ型の導電性高分子の特に好ましい具体例

としては、

i) 前記一般式 (3) で示される化学構造の一例である 5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイルの重合体、および／またはそのリチウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩、

ii) 前記一般式 (3) で示される化学構造の一例である 5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイルを 80 モル % 以上含有するランダムコポリマー、ポリ (5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル-co-イソチアナフテン-1, 3-ジイル)、および／またはそのリチウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩、等が挙げられる。

【0031】

本発明における前記一般式 (1) または前記一般式 (2) で示されるイソチアナフテン骨格を有する架橋された自己ドーブ型導電性高分子は、前記一般式 (3) および／または前記一般式 (4) で示される自己ドーブ型導電性高分子のスルホン酸が分子間もしくは分子鎖間で脱水縮合反応することによって製造される。

【0032】

本発明の前記一般式 (3) および／または前記一般式 (4) で示される自己ドーブ型の導電性高分子を加熱処理した導電性高分子は、スルホン結合を含む。すなわち、基板上に形成された前記一般式 (1) または前記一般式 (2) に示されるスルホン結合で架橋されたイソチアナフテン骨格を有する。このことは、塗膜を X 線光電子分光法 (以下 XPS と略す) により解析するとチオフェン環を構成する硫黄原子の S 2p、スピン 3/2 の結合エネルギーに基づくピーク、スルホン酸基を構成する硫黄原子の S 2p、スピン 3/2 の結合エネルギーに基づくピークの他に、スルホン結合由来のピークが新たに生成していることにより確認される。

【0033】

スルホン結合由来の硫黄原子の前記結合エネルギーは、チオフェン環を構成する硫黄原子とスルホン酸基を構成する硫黄原子の中間の結合エネルギーを有する。更に詳しくは、スルホン酸基を構成する硫黄原子の S 2p、スピン 3/2 の結合エネルギーに対して、0.5 eV ~ 2 eV 低い位置にピークを有している。スルホン結合由来の硫黄原子の結合エネルギーとスルホン酸基を構成する硫黄原子の結合エネルギーとの差が 0.5 eV ~ 1 eV のときは、此处の結合エネルギーピークは一体となって広い半値幅のピークとなって現われ、ピークフィッティングによって此处のピークを分離することができる。

【0034】

本発明における耐熱性の架橋された自己ドーブ型の導電性高分子は、XPS による分析でスルホン結合に由来するピークが検出される導電体もしくは導電性組成物が好ましく、より好ましくは、強度比率 = スルホン結合の存在に基づくピーク強度 / スルホン酸を構成する硫黄原子の存在に基づくピーク強度、で示される強度比率が 0.1 ~ 1.0 の範囲にある導電体もしくは導電性組成物である。上記、強度比率としては 0.5 ~ 1.0 の範囲が特に好ましい。

【0035】

本発明における前記一般式 (1) で示される架橋構造を有する自己ドーブ型導電性高分子は、前記一般式 (3) および／または前記一般式 (4) で示される構造を有する自己ドーブ型導電性高分子を加熱することにより得られる。特に、前記一般式 (3) および／または前記一般式 (4) で示される構造を有する自己ドーブ型導電性高分子を含む導電性組成物を基板の表面に塗布し膜状とした後、基板を 210 ~ 350 °C 以下の温度範囲内で、1 秒 ~ 10 分の加熱処理をすることによって製造することができる。温度範囲は、好ましくは 250 ~ 300 °C であり、加熱時間は、10 秒 ~ 5 分が好ましく、より好ましくは 30 秒 ~ 5 分である。加熱温度が 210 °C 未満であると加熱時間を 15 分としても耐水性等は得られず、350 °C を超えると現実的な加熱時間では、導電性が低下する。加熱時間も短すぎると耐水性は得られず、長すぎれば、導電性が低下する。

【0036】

本発明の方法によれば、空気中の加熱処理においても酸素酸化による劣化の影響は認められず、空気中でも問題なく実施することができる。加熱によるスルホン結合の形成は、脱水縮合反応のため雰囲気の影響は基本的に受けず不活性ガス雰囲気の中でも実施することができる。

【0037】

架橋構造の自己ドーブ型導電性高分子を得るための加熱方法は、非架橋の前記一般式(3)および/または(4)の構造を有する自己ドーブ型導電性高分子を基板上に塗布した後、ホットプレートで加熱する方法、基板全体をオーブンで加熱する方法があるが、熱伝導性が良く効率的に加熱ができるホットプレートを用いる方法がもっとも好ましい。

【0038】

本発明における前記一般式(1)で示されるイソチアナフテン骨格を有する自己ドーブ型導電性高分子を製造する際に用いられる基板は、石英ガラス、バリウムボロシリケートガラス等の低ソーダガラス、ステンレス、銅、鉄等の金属、シリコンウエハー、ガリウム砒素、インジウム燐、窒化ガリウム、SiC等の化合物半導体ウエハー等が挙げられる。熱伝導性の高い基板を用いることによって、前記一般式(1)で示されるイソチアナフテン骨格を有する自己ドーブ型導電性高分子を効率的に製造することができる。

【0039】

前記一般式(1)で示されるイソチアナフテン骨格を有する自己ドーブ型導電性高分子は、薄膜であっても非常に高い耐熱性を有する。すなわち、前記一般式(1)で示されるイソチアナフテン骨格を有する自己ドーブ型導電性高分子の膜厚として好ましくは、1nm~1000nmの範囲であるが、透明性をも兼ね備えた薄膜として利用する場合においては、1nm~100nmがより好ましい。一般に薄膜を高温のもと空気中で加熱処理すると酸素酸化による劣化が非常に進行しやすいが、前記一般式(1)で示されるイソチアナフテン骨格を有する自己ドーブ型導電性高分子薄膜では、1nm~100nmの膜厚を有する薄膜であっても本発明の製造方法の加熱処理では顕著な導電性の低下は認められない。

【0040】

前記一般式(1)で示されるイソチアナフテン骨格を有する自己ドーブ型導電性高分子の表面抵抗値は、組成物の種類、膜厚、加熱方法、加熱温度、加熱時間、基板の種類等によって異なるため一概には規定できないが、 $1 \times 10^3 \Omega/\square \sim 1 \times 10^8 \Omega/\square$ の範囲にあり、より好ましくは、 $1 \times 10^4 \Omega/\square \sim 5 \times 10^7 \Omega/\square$ の範囲にあることが特に好ましい。前記一般式(3)および/または前記一般式(4)で示される構造を有する導電性高分子で被覆された基板を加熱処理した後の表面抵抗値は、当該組成物の種類、膜厚、加熱方法、加熱温度、加熱時間、基板の種類等によって異なるため一概には規定できないが、初期(加熱前)の表面抵抗値に対して1/10倍~100倍の範囲の表面抵抗値である。

本発明における耐熱性の架橋された自己ドーブ型の導電性高分子を用いた電子デバイスとしては、電極間に本発明における耐熱性の架橋された自己ドーブ型の導電性高分子を配置した電子デバイスである。電極間には、本発明における耐熱性の架橋された自己ドーブ型の導電性高分子以外の材料を含んでいてもよく、耐熱性の架橋された自己ドーブ型の導電性高分子の薄膜とその他の材料の薄膜との積層構造を有していてもよい。

【実施例】

【0041】

以下、本発明を実施例及び比較例により説明するが、以下の実施例は本発明の範囲を何ら制限するものではない。なお、下記の例において使用した自己ドーブ型導電性高分子化合物、導電性組成物、各物性値の測定方法は以下の通りである。

自己ドーブ型導電性高分子化合物の合成:

前記一般式(3)における $R^1 \sim R^3$ およびMが水素原子であり、Bが存在せずスルホン酸基が直接結合している自己ドーブ型導電性高分子化合物、ポリ(5-スルホイソチアナフテン-1,3-ジイル)は、特開平7-48436号公報で開示されている方法を参考にして合成した。

導電性組成物:

上記ポリ(5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル) 0.74 g に超純水 100 g を加え調製して得た。

pH測定:

自己ドーピング型の導電性高分子水溶液の pH は、ガラス電極式水素イオン濃度計 pH METER F-13 (株)堀場製作所製) にて測定した。

導電性組成物膜の調製:

導電性組成物膜は、スピナー 1H-III (協栄セミコンダクター (株) 製) を用いて、シリコンウエハー、石英基板、の表面に 1500 rpm で回転塗布して作製した。

導電性組成物膜の表面抵抗値は、表面抵抗測定器メガレスタ MODEL HT-301 (シンド静電気 (株) 製) にて測定した値であり、本機器の測定上限値は、 $1 \times 10^{11} \Omega/\square$ である。

導電性組成物を塗布した基板は、空気雰囲気下、リフロー炉 (SIKAMA INTERNATIONAL (株) 製) のホットプレートの表面温度を表面温度計にて実測して調整した後、加熱処理した。

X線光電子分光法 (XPS):

XPS は、KRATOS 社製の AXIS-Ultra を使用して測定した。

各種硫黄原子のピーク位置を特定するために、チオフェン環由来の硫黄原子の標準サンプルには、チオフェン 3 量体を使用し、スルホン酸由来の硫黄原子の標準サンプルには p-トルエンスルホン酸ナトリウムを使用し、スルホン結合由来の硫黄原子の標準サンプルにはフェニルスルホンを使用した。

【0042】**耐水性および耐溶剤性の評価:**

耐水性および耐溶剤性の評価は以下の通り実施した。

加熱後の基板の表面に超純水、アセトン、N-メチルピロリジノン、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルを個々の基板毎に 3 mL を滴下して 60 秒間放置した後溶出物があるか判断した。更に、前記基板の表面に乗った溶剤をスピナーにて 1500 rpm で振り切った後で再度表面抵抗値を測定し、下記の基準で評価した。

○: 導電性組成物膜は水、もしくは有機溶剤に溶解せず表面抵抗値に変動はない。

△: 導電性組成物膜が水、もしくは有機溶剤にほとんど溶解するが $1 \times 10^9 \Omega/\square$ 以上の僅かな導電性は残る。

×: 導電性組成物膜が水、もしくは有機溶剤に溶解して消失しメガレスタの測定上限を示し導電性がなくなる。

鉛筆硬度:

各硬度 (4H ~ 6B) の鉛筆の先端を尖らせて垂直に 1 kg の加重で導電性組成物膜に押し当て、荷重を加えたまま鉛筆を引っ張って導電性組成物膜に傷がつくかを試験して硬度を判定した。

【0043】**実施例 1 ~ 9:**

前記合成法で得たポリ(5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル) 0.78 g に超純水 100 g を加え調製して導電性組成物を得た。

本導電性組成物を石英ガラス (60 mm × 60 mm × 厚さ 1 mm) に 3 mL を滴下し 1500 rpm で回転塗布することにより膜厚 22 nm の導電性組成物膜を作成した。

本導電性組成物膜の表面抵抗値は、 $4.0 \times 10^5 \Omega/\square$ であり、鉛筆硬度は 6B 以下であった。

さらに、本導電性組成物膜を XPS により測定して得られた S 2p の結合エネルギーのスペクトルを図 1 中の点線で示した。

実施例 1 ~ 9 は、表 1 に記載した温度に加熱したホットプレート上に上記石英基板を乗せて表 1 に記載した時間加熱した後で測定した表面抵抗値を表 1 に記載した。

【0044】

【表 1】

表 1

	加熱温度 /°C	加熱時間 /秒	加熱後の表面抵抗値 Ω/□	耐水性	耐溶剤性
実施例 1	250	60	6.5×10^5	○	○
実施例 2	250	120	2.1×10^6	○	○
実施例 3	250	900	2.8×10^6	○	○
実施例 4	300	120	2.6×10^7	○	○
実施例 5	300	300	6.7×10^7	○	○
実施例 6	300	900	2.3×10^{10}	○	○
実施例 7	310	60	2.0×10^6	○	○
実施例 8	330	60	4.0×10^6	○	○
実施例 9	350	60	1.5×10^7	○	○

【0045】

さらに、実施例 2 で得られた加熱処理後の導電性組成物膜を XPS により測定した S 2 p の結合エネルギーのスペクトルを図 1 に一点鎖線で示した。

実施例 4 で得られた加熱処理後の導電性組成物膜を XPS により測定して得られた S 2 p の結合エネルギーのスペクトルを図 1 中の破線で示した。

実施例 1 で得られた加熱処理後の導電性組成物膜の鉛筆硬度は「HB」であった。

実施例 3～9 で得られた加熱処理後の導電性組成物膜の鉛筆硬度は各々 4 H 以上であった。

参考として、2, 2', 5', 2''-ターチオフェン (Lancaster 製)、p-トルエンスルホン酸ナトリウム (関東化学 (株) 製) およびフェニルスルホン (東京化成工業 (株)) を XPS により測定した S 2 p の結合エネルギーのスペクトルを、各々図 2 に一点鎖線、点線および実線で示した。

【0046】

比較例 1～2:

実施例 1 と同様にして導電性薄膜を作成した。表 2 に記載した温度に加熱したホットプレート上に上記石英基板を乗せて表 2 に記載した時間加熱した後で測定した表面抵抗値を表 2 に記載した。使用した導電性高分子は表 2 中では SD-PITN の略号で示した。

【0047】

比較例 3～4:

Synthetic Metals 誌、30 巻、1989 年、305-319 頁に記載の方法を参考にして合成したポリ (3- (3-チエニル) プロパンスルホン酸) (表 2 中では SD-PT と略した。) の 0.9 (w/w) % 水溶液 95 mL にドデシルベンゼンスルホン酸 0.1 g を添加して 2 時間攪拌することによりチオフェン系の自己ドープ型の導電性高分子溶液を得た。

得られたチオフェン系自己ドープ型導電性高分子溶液を石英ガラス (60 mm×60 mm×厚さ 1 mm) に 3 mL を滴下し 1500 rpm で回転塗布することにより膜厚 5 nm の導電性薄膜を作成した。本導電性薄膜の表面抵抗値は、 $1.7 \times 10^7 \Omega/\square$ であった。

表 2 に記載した温度に加熱したホットプレート上に石英基板を乗せて表 2 に記載した時間加熱した後で測定した表面抵抗値を表 2 に記載した。

【0048】

比較例 5～6:

特開平 7-196791 号公報に記載の方法を参考にして合成したポリ (2-メトキシ-5-スルホ-1, 4-イミノフェニレン) (表 2 中では SD-PAn と略した。) の 0.7 g に超純水 100 g を加え調製して導電性組成物を得た。

この水溶性の導電性高分子溶液を石英ガラス (60 mm×60 mm×厚さ 1 mm) に

3 mL を滴下し 1500 r p m で回転塗布することにより膜厚 5 0 n m の導電性薄膜を作成した。本導電性薄膜の表面抵抗値は、 $6.2 \times 10^6 \Omega / \square$ であった。

表 2 に記載した温度に加熱したホットプレート上に石英基板を乗せて表 2 に記載した時間加熱した後で測定した表面抵抗値を表 2 に記載した。

【 0 0 4 9 】

【表 2】

表 2

	加熱温度 /°C	加熱時間 /秒	加熱後の表面抵抗値 Ω / \square	使用した導電性高分子	耐水性
比較例 1	200	60	4.9E+05	SD-PITN	×
比較例 2	200	900	1.2E+06	SD-PITN	△
比較例 3	250	60	7.6E+10	SD-PT	○
比較例 4	300	60	1.0E+11	SD-PT	○
比較例 5	250	60	8.4E+08	SD-PA n	○
比較例 6	300	60	1.0E+11	SD-PA n	○

【図面の簡単な説明】

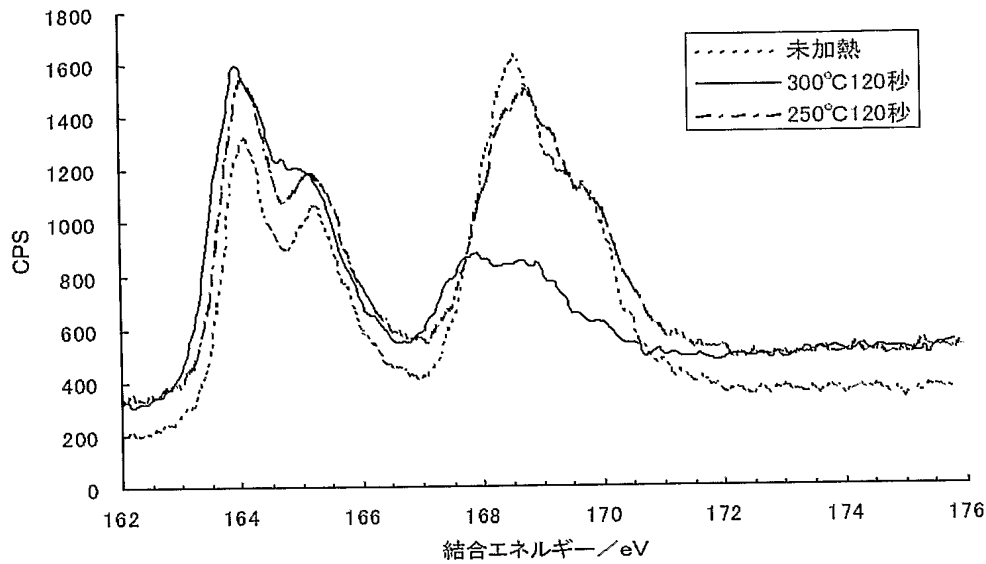
【 0 0 5 0 】

【図 1】導電性組成物膜を X P S により測定して得られた S 2 p の結合エネルギーのスペクトルであり、点線は加熱処理前（未加熱）の導電性組成物膜、一点鎖線は実施例 2 で得られた加熱処理後（250℃120秒）の本導電性組成物膜、実線は実施例 4 で得られた加熱処理後（300℃120秒）の本導電性組成物膜についてのものである。

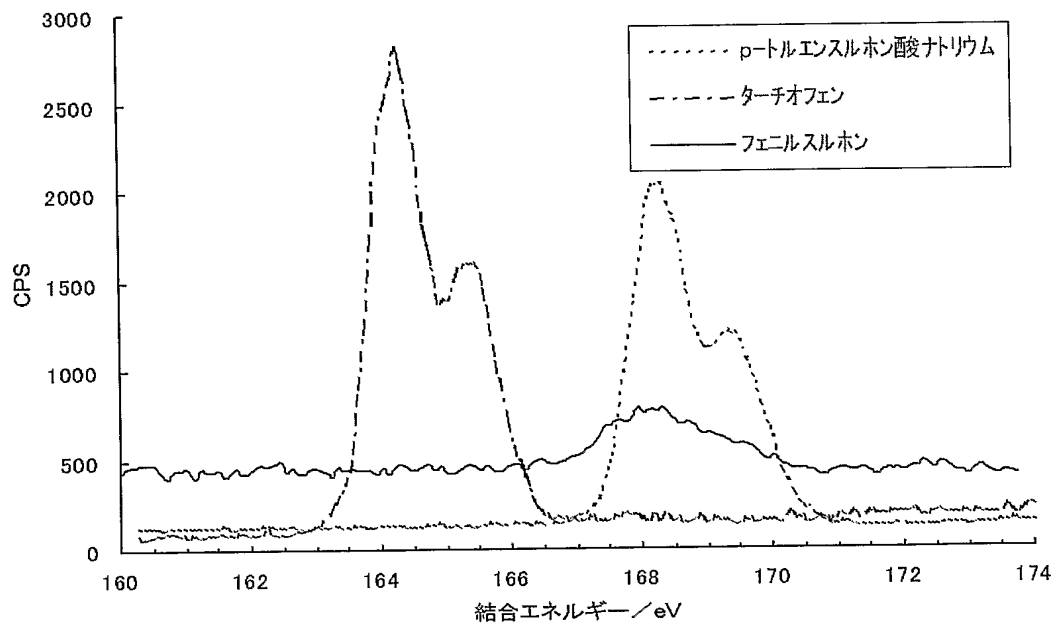
【図 2】X P S により測定して得られた S 2 p の結合エネルギーのスペクトルであり、実線はフェニルスルホン、一点鎖線は 2, 2', 5', 2'' - ターチオフェン、点線は p - トルエンスルホン酸ナトリウムについてのものである。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



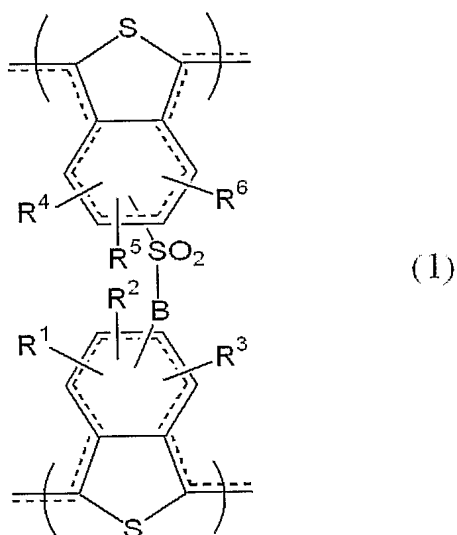
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高分子鎖間が架橋された好ましくはイソチアナフテン骨格を含む、耐水性、耐溶剤性を付与された自己ドーピング型導電性高分子、その製造方法、その導電性高分子を含む導電性組成物及び電子デバイスを提供する。

【解決手段】 イソチアナフテン骨格を含む自己ドーピング型導電性高分子であって、高分子鎖間が、好ましくはスルホン結合を介した下記一般式(1)で示される構造で架橋している自己ドーピング型導電性高分子、その製造方法、その自己ドーピング型の導電性高分子を含む組成物を基板上に塗布し、加熱硬化して得られた導電性組成物、及びその硬化組成物を含む電子デバイス。

【化1】



(式中の記号は明細書に記載の通り)

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 0 8 7 3 7 0
受付番号	5 0 4 0 0 4 8 7 6 2 4
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 6 年 3 月 3 0 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000002004
【住所又は居所】	東京都港区芝大門 1 丁目 1 3 番 9 号
【氏名又は名称】	昭和電工株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】	100081086
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋人形町 2 丁目 2 番 6 号 堀口 第 2 ビル 7 階 大家特許事務所
【氏名又は名称】	大家 邦久

【代理人】

【識別番号】	100117732
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋人形町 2 丁目 2 番 6 号 堀口 第二ビル 7 階 大家特許事務所
【氏名又は名称】	小澤 信彦

【代理人】

【識別番号】	100121050
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋人形町 2 丁目 2 番 6 号 堀口 第 2 ビル 7 階 大家特許事務所
【氏名又は名称】	林 篤史

特願 2 0 0 4 - 0 8 7 3 7 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 0 4]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区芝大門 1 丁目 1 3 番 9 号

氏 名

昭和電工株式会社